Über die

Thoriumbestimmung im Monazitsande.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät
(Mathematisch-naturwissenschaftliche Sektion)
der

Universität Zürich

von

Eugen Benz
aus Pfungen (Kt. Zürich).

Begutachtet von den Herren:

Prof. Dr. H. Abeljanz.

Prof. Dr. F. P. Treadwell.

Berlin.
Verlagsbuchhandlung von Julius Springer.
1902.

Über die
Thoriumbestimmung im Monazitsande.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät
(Mathematisch-naturwissenschaftliche Sektion)
der

Universität Zürich

von

Eugen Benz
aus Pfungen (Kt. Zürich).

ACAD. LUGD BAT. BURL

Begutachtet von den Herren:

Prof. Dr. H. Abeljanz.

Prof. Dr. F. P. Treadwell.

Berlin.
Verlagsbuchhandlung von Julius Springer.
1902.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507217_0082

Meiner theuren Mutter

in kindlicher Liebe gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich, wo ich nach der Erlangung des Diploms als Assistent thätig war, ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. F. P. Treadwell, auf dessen Anregung diese Untersuchung stattfand, für das stetsfort meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse, sowie die Überlassung verschiedener, in seinem Laboratorium mit grosser Sorgfalt gereinigter seltenen Erden meinen bleibenden Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Einleitung. — A. Die Trennung des Thoriums von Cer mit Ammonoxalat. Colorimetrische Bestimmung von Cer neben Thorium. — B. Die Trennung mit Natriumthiosulfat. — C. Die Abscheidung des Thoriums mit Wasserstoffperoxyd. — D. Die Thoriumbestimmung im Monazitsande: 1. Die Fällung der seltenen Erden mit Ammonoxalat in Gegenwart von Phosphorsäure. 2. Die Überführung der Oxalate in Nitrate. 3. Abgekürztes Verfahren für die Thoriumbestimmung im Monazitsande. — E. Zur Thoriumbestimmung im Thorit.

Einleitung.

Der Monazitsand wird seit etwa 10 Jahren auf Thoriumnitrat verarbeitet und bildet gegenwärtig das ausschliessliche Rohmaterial für diesen durch das Auer'sche Gasglühlicht so wichtig gewordenen Körper. Es hat deshalb auch die Bestimmung seines Thoriumgehaltes eine grosse praktische Bedeutung.

Was die chemische Untersuchung des Monazitsandes ganz besonders erschwert, ist seine sehr complexe Zusammensetzung. Sein werthvollster Bestandtheil, weil der Träger des Thoriums und der Erden der Cergruppe, ist bekanntlich der Monazit. Daneben finden sich nach Drossbach noch in wechselnden Mengen Quarz, Albit, Magnetit, Granat, Samarskit, Aeschynit, Rutil, Zirkon etc., also fast durchweg ziemlich schwer aufschliessbare Mineralien. Diesen für die Analyse etwas ungünstigen Verhältnissen ist es wohl zuzuschreiben, wenn sich bis jetzt nur wenige Analytiker mit dem Studium derselben befasst haben. Die vollständige Analyse des Monazitsandes hat in eingehender Weise nur C. Glaser[1]) beschrieben. Soweit es sich jedoch um die Bestimmung von Thorium, Cer, Lanthan und Didym (welche Erden ich der Kürze wegen hinfort mit „Monaziterden" bezeichne) handelt, also gerade in ihrem wichtigsten Theil, fällt die Analyse des Monazitsandes mit derjenigen des Monazits zusammen, und dieses Mineral war nun allerdings lange, bevor Glaser's Arbeit erschien, analysirt worden. Ausführliche Angaben darüber besitzen wir von Kersten, Hermann, Penfield und Blomstrand. Um die Phosphorsäure von den Basen zu trennen, wurde das Mineral mit Soda oder Ätznatron geschmolzen. Aus der Lösung der Basen fällte man die Monaziterden mit einer gesättigten Kaliumsulfatlösung als Doppelsulfate. Brush und Penfield[4]) bedienten sich später zur Trennung der Monaziterden von der Phosphorsäure und den übrigen Basen schon der Fällung mit Ammonoxalat. Zur Trennung der Erden selbst benutzte Kersten[2]) die verschiedene Löslichkeit der geglühten Oxyde in Salpetersäure und Salzsäure. Was beim Digeriren mit verdünnter Salpetersäure in Lösung ging, wurde als Lanthanoxyd, was dagegen beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure gelöst wurde, als Ceroxyd in Rechnung gebracht. Den ungelöst bleibenden Rückstand hielt Kersten für Thoroxyd. Für die Abscheidung der Thorerde fehlte es lange Zeit an einer auch nur einigermaassen zuverlässigen Methode. Einige Sicherheit brachte erst die durch Chydenius zuerst beobachtete Fällbarkeit des Thoriums durch Natriumthiosulfat, welche Reaction denn auch bereits von Hermann[3]) und Penfield[4]) bei ihren Monazitanalysen benutzt wurde. Glaser hielt in der schon citirten Arbeit diese Trennung jedoch für unvollständig und schlug vor, die Lösung der Monaziterden mit überschüssigem Ammonoxalat in Gegenwart von Ammonacetat zu fällen. Hintz und Weber[5]) bezeichnen diese Methode als völlig unsicher, während sie die Bestimmung der Thorerde mit Natriumthiosulfat für die gegenwärtig beste Methode halten. Drossbach[6]) bezweifelt ebenfalls die Richtigkeit der Glaser'schen Resultate und hält den zu 1,19—2,32 Proc. gefundenen Thorerdegehalt um 3—5 Proc. zu niedrig. Nach ihm ist überhaupt für die Thoriumbestimmung im Monazitsande noch keine brauchbare Methode veröffentlicht worden.

Aus dem Angeführten ergiebt sich, dass die Frage der quantitativen Bestimmung der

[1]) Glaser, Chem.-Ztg. 1896, 612.

[2]) Kersten, Pogg. Ann. **47**, 385, 1839.
[3]) Hermann, J. pr. Ch. **93**, 109.
[4]) Penfield, Sill. Am. J. **25**, 459, 1883.
[5]) Hintz u. Weber, Z. f. analyt. Ch. 1897, 27.
[6]) Drossbach, Z. f. ang. Ch. 1901, 655.

Thorerde im Monazitsande noch lange nicht abgeschlossen ist und weitere Untersuchungen hierüber angezeigt sind. In der vorliegenden, von Prof. Dr. Treadwell veranlassten Arbeit stellte ich mir deshalb die Aufgabe, die in der neueren Litteratur für die quantitative Bestimmung des Thoriums verzeichneten Methoden und Vorschläge an der Hand von aus reinen Erden hergestellten Lösungen von bekanntem Gehalte eingehend zu untersuchen und die hierbei gemachten Erfahrungen für die Monazitsandanalyse zu verwerthen.

A. Die Trennung des Thoriums von Cer mit Ammonoxalat.

Wie zuerst Bunsen beobachtet, löst sich Thoriumoxalat leicht in heisser Ammonoxalatlösung auf, ohne beim Verdünnen und Erkalten der Lösung wieder auszufallen, während Cer- und Didymoxalat ungelöst bleiben, Lanthanoxalat aber beim Erkalten wieder ausfällt. Da diese Reaction in der Technik für die Reindarstellung der Thoriumverbindungen mit gutem Erfolg verwerthet wurde, so lag es gewiss nahe, dieselbe auch für die quantitative Trennung nutzbar zu machen. Dies geschah meist in der Weise, dass man die frisch gefällten und abfiltrirten Oxalate der genannten Erden mit Ammonoxalatlösung behandelte; einzig Glaser ging von der Lösung der Erden aus und fällte diese mit überschüssigem Ammonoxalat. Zunächst soll nun von der Glaser'schen Methode die Rede sein.

1. Trennung durch Fällung mit Ammonoxalat.

Glaser[7]) giebt für sein Verfahren folgende Vorschrift: „Man löst die Oxyde der Erden in Schwefelsäure, stumpft den grössten Theil der freien Säure durch Ammoniak ab und setzt zu der siedend heissen Lösung eine ebensolche von oxalsaurem Ammonium im Überschusse und nach ganz kurzer Zeit, ehe Abkühlung eintritt, einige ccm einer Lösung von essigsaurem Ammonium. Beim Abkühlen fallen sämmtliche Cermetalle als Oxalate nieder, während Thorerde in Lösung bleibt. Nach längerem Stehen (am besten über Nacht) wird filtrirt, im Filtrate die Thorerde durch überschüssiges Ammoniak abgeschieden und zur Wägung gebracht."

Da das durch Ammonoxalat in Lösung gebrachte Thoroxalat durch Mineralsäure wieder gefällt wird, so ist es, wie gleich hier bemerkt werden soll, durchaus nicht gleichgültig, bis zu welchem Grade die Lösung neutralisirt wird. Wurde eine auf ca. 150 ccm verdünnte Thornitratlösung (ca. 0,1 g Thoroxyd enthaltend) mit nur 3 Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt, so entstand auf Zusatz von 10 ccm Ammonoxalatlösung zur siedend heissen Lösung eine Fällung, die sich auch bei längerem Kochen nicht mehr auflöste. Eine gute Trennung liess sich somit nach Glaser's Methode von vornherein nur bei einer möglichst neutralen Lösung erwarten. Beim Lösen des Thoroxalates in Ammonoxalat bildet sich nach Brauner[8]) ein complexes Thoriumammoniumoxalat. Brauner zeigte, dass dieses Salz durch Wasser unter Ausfällung von Thoroxalat hydrolytisch gespalten wird, bei Gegenwart von überschüssigem Ammonoxalat jedoch keine Zersetzung erleidet. Koppel[9]) glaubt, dass sich hieraus die vielfach einander widersprechenden Angaben über die Löslichkeit von Thoroxalat in Ammonoxalat erklären lassen. Durch einige Vorversuche stellte ich daher vorerst Folgendes fest: Neutrale Thornitratlösungen, bis ca. 0,1 g Thoroxyd enthaltend, ergaben bei beliebiger Verdünnung, kochend mit nur 10 ccm kaltgesättigter Ammonoxalatlösung versetzt, auch nach über 24-stündigem Stehen keine Fällung von Thoroxalat. Ferner löste ich wiederholt Thoroxalat in einer gerade hinreichenden Menge kochender Ammonoxalatlösung, verdünnte bis auf 300 und mehr ccm und liess Tage lang stehen, ohne dass sich Thoroxalat ausgeschieden hätte. Da nun bei allen in der Litteratur erwähnten Versuchen noch ein bedeutend grösserer Überschuss von Ammonoxalat zur Anwendung gelangte, so beweisen die angeführten Versuche zur Genüge, dass die Ansicht Koppels nicht zutrifft. Aus der von Brauner mit Hülfe des reinen, durch Krystallisation gewonnenen complexen Thoriumammoniumoxalates festgestellten Thatsache der hydrolytischen Zersetzung ergaben sich überhaupt für unsere vorliegende analytische Untersuchung keine weiteren Consequenzen.

Zu den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuchen diente

a) eine neutrale cerfreie Thornitratlösung. 20 ccm derselben ergaben mit Ammoniak gefällt und geglüht einen Gehalt von 0,0546 g ThO_2;

b) eine aus dem Laboratorium von Prof. Dr. Treadwell stammende und seiner Zeit von Kölle für Atomgewichtsbestimmungen benutzte Cerosulfatlösung. Durch Fällung mit Oxalsäure bestimmte

[7]) Glaser, Chem.-Ztg. 1896, 612.

[8]) Brauner, Chem. Centralbl. 1899, 822.

[9]) Koppel, Die Chemie des Thoriums, Sammlg. chem. u. techn. Vorträge S. 358.

man den Gehalt derselben in 20 ccm zu 0,1099 g CeO_2.

Es wurden immer je 20 ccm der beiden Lösungen (in zwei Fällen 40 ccm der Cerlösung) zusammen auf ca. 150 ccm verdünnt, siedend heiss entweder mit kaltgesättigter Ammonoxalatlösung allein oder unter gleichzeitigem Zusatze von 5 ccm Ammonacetatlösung 1:10 gefällt und nach der angegebenen Zeit filtrirt. Im Filtrat brachte man die Thorerde durch Ammoniak zur Abscheidung. Den geringen Gehalt des Thoroxyds an Cer bestimmte man auf colorimetrischem Wege nach einem am Schlusse dieses Abschnittes zu besprechenden Verfahren.

Tabelle I.

Versuch	Gefällt mit	Filtrirt	Angewandt		Gefunden	
			ThO_2 g	CeO_2 g	ThO_2 g	CeO_2 g
1	10 ccm Ammonoxalat	Nach Stehen über Nacht	0,0546	0,1099	0,0035 (mit 0,0002 CeO_2)	0,1601
2	10 ccm Ammonoxalat und Ammonacetat	-	-	-	0,0291 (mit 0,0005 CeO_2)	0,1345
3	50 ccm Ammonoxalat	Sofort nach dem Absetzen	-	-	—	0,1092
4	50 ccm Ammonoxalat und Ammonacetat	-	-	-	—	0,1071
5	50 ccm Ammonoxalat	Nach ca. 2 Stdn.	-	-	0,0539 (mit 0,0015 CeO_2)	0,1100
6	50 ccm Ammonoxalat und Ammonacetat	-	-	-	0,0553 (mit 0,0021 CeO_2)	0,1091
7	50 ccm Ammonoxalat	Nach Stehen über Nacht	-	-	0,0417 (mit 0,0008 CeO_2)	0,1220
8	50 ccm Ammonoxalat und Ammonacetat	-	-	-	0,0501 (mit 0,0012 CeO_2)	0,1139
9	50 ccm Ammonoxalat	Nach ca. 2 Stdn.	-	0,2198	0,0399 (mit 0,0022 CeO_2)	0,2341
10	50 ccm Ammonoxalat und Ammonacetat	-	-	0,2198	0,0535 (mit 0,0031 CeO_2)	0,2211

Bei den oben erwähnten Vorversuchen wurde nachgewiesen, dass bei Abwesenheit anderer Erden 10 ccm Ammonoxalatlösung vollständig ausreichen, um ca. 0,1 g ThO_2 als complexes Thoriumammoniumsalz in Lösung zu halten. Wie die in der Tabelle I mitgetheilten Trennungen zeigen, ist diese Menge bei Anwesenheit von Cer ganz unzureichend. Beim Versuch 9, wo das Mengenverhältniss von Thorium und Cer ungefähr demjenigen im Monazitsande entspricht, blieben trotz einem Zusatz von 50 ccm Ammonoxalatlösung nur ca. 0,04 g ThO_2 gelöst. Cer erschwert somit die Bildung des complexen Thoriumammoniumoxalates ganz bedeutend und macht einen so grossen Überschuss von Ammonoxalat nothwendig, dass dadurch wägbare Mengen Cer mit in das Filtrat gelangen. Ein Zusatz von Ammonacetat vermag zwar diese nachtheilige Wirkung des Cers theilweise aufzuheben, hat aber den Nachtheil zur Folge, dass eine etwas grössere Menge Cer in die Thorerdefällung gelangt. Es lässt sich voraussehen, und die Versuche 5 und 9 bestätigen es, dass in Folge der Wirkung des Cers auf die Löslichkeit des Thoroxalates in Ammonoxalat die Fällung mittels Ammonoxalat je nach den Mengenverhältnissen von Thor und Cer ganz verschiedene Resultate liefert.

Aus dem Angeführten ergiebt sich zur Genüge, dass durch eine einmalige Fällung mit Ammonoxalat, auch bei Zusatz von Ammonacetat, unter keinen Umständen eine zuverlässige Trennung des Thoriums von Cer erreicht wird. Für eine Wiederholung der Fällung ergeben sich aber aus der Beständigkeit der Oxalate gegen Säuren und dem schlechten Filtriren so viele Schwierigkeiten, dass daran nicht gedacht werden kann.

Colorimetrische Bestimmung von Cer neben Thorium.

Bei den vorliegenden Versuchen hatte ich beständig mit Thoroxyd zu thun, das mit geringen, oft nur $^1/_{10}$ mg betragenden Mengen Ceroxyd verunreinigt war. Für die Bestimmung derselben konnte höchstens die Methode von Knorre (beruhend auf der Oxydation des Cers zu Cerdioxyd und Titration desselben mit Wasserstoffperoxyd) in Betracht kommen, allein auch dieses Verfahren erwies sich, abgesehen von seiner Umständlichkeit, für diese geringen Mengen Cer als zu unsicher. Dagegen glaube ich den Zweck auf ziemlich einfache Weise auf colorimetrischem Wege erreicht zu haben.

Durch Aufschliessen mit Kaliumpyrosulfat brachte man das mit Cer verunreinigte Thoroxyd wieder in Lösung und fällte dann die Erden mit Wasserstoffperoxyd und Ammoniak wieder aus. Das als dunkelorange gefärbtes Peroxyd ausgefällte Cer ertheilte dem ganzen Niederschlag eine gelbe oder orange Färbung. Andererseits bereitete man durch Verdünnen von 20 ccm der Cerlösung (= 0,1099 g CeO_2) auf einen Liter eine Lösung, von der 5 ccm 0,55 mg CeO_2 enthielten. Von dieser Lösung pipettirte ich in verschiedene Bechergläser 2,5 ccm (= 0,27 mg CeO_2), 5 ccm etc., fügte dazu eine dem Thoriumgehalt der zu untersuchenden Substanz entsprechende Menge einer Thornitratlösung und fällte mit Wasserstoffperoxyd und Ammoniak. Da sich die Färbung des Niederschlages in den Vergleichsgläsern durch ihre verschiedene Intensität ziemlich deutlich unterschied, so konnte durch Vergleichung der Cergehalt der Substanz annähernd bestimmt werden. Für viele Fälle war diese Bestimmung genügend genau.

Um die Bestimmungen mit Hülfe des Wolff'schen Colorimeters ausführen zu können, musste natürlich eine Fällung der Erden vermieden werden. Dies erreicht man durch einen Zusatz von Citronensäure. Wird eine verdünnte, geringe Mengen von Cer enthaltende Thornitratlösung nach Zusatz von genügend Citronensäure mit Wasserstoffperoxyd versetzt und die Säure dann allmählig mit Ammoniak abgestumpft, so tritt eine starke Gelbfärbung auf, ohne dass Thoroxyd gefällt würde. Die Färbung bleibt einige Stunden constant, um dann allmählig auszubleichen. Gestützt auf diese Thatsache bestimmte ich, um gerade ein Beispiel anzuführen, den im Versuch 9 Tab. I angegebenen Cergehalt wie folgt:

Das cerhaltige Thoroxyd (0,0399 g) wurde durch Schmelzen mit Pyrosulfat und Behandeln der Schmelze mit Salzsäure in Lösung gebracht, mit Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst, zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und von den Filterfasern durch Filtration getrennt. Zum Filtrat setzte man eine abgemessene (vorher ausprobirte) Menge Citronensäure und Wasserstoffperoxyd, neutralisirte hierauf mit Ammoniak und brachte die Lösung in einem der Glascylinder auf 100 ccm. In den andern Cylinder pipettirte ich 5 ccm der verdünnten Cerlösung (= 0,00055 g CeO_2) und eine den 0,0399 g ThO_2 annähernd äquivalente Menge einer cerfreien Thornitratlösung, fügte die gleiche (beim 1. Cylinder angewandte) Menge Citronensäure, Wasserstoffperoxyd und Ammoniak hinzu und verdünnte auf 100 ccm. Nach dem Abfliessenlassen der Flüssigkeit im 1. Cylinder auf 25 ccm war Farbengleichheit erreicht. Somit befanden sich darin

$$\frac{100}{25} \cdot 0{,}55 \text{ mg} = 2{,}2 \text{ mg } CeO_2.$$

2. Trennung durch Digeriren der Oxalate mit Ammonoxalat.

Dieses Verfahren hätte der Glaser'schen Methode gegenüber den Vortheil, dass man die Oxalate, als welche die seltenen Erden zunächst immer abgeschieden werden, nicht erst wieder zu lösen brauchte. Hintz und Weber[10]) bemerken, dass das Digeriren der Oxalate deshalb nicht angehe, weil man immer ein trübes Filtrat erhalte, verwenden aber dieses Verfahren gleichwohl zur Thoriumbestimmung im Thorit[11]). Um sämmtliches Thoroxalat in Lösung zu bringen, muss nach Hintz und Weber das Digeriren 3—4 mal wiederholt werden, wobei nach jeder Operation die Flüssigkeit verdünnt und 2 Tage stehen gelassen wird. Schliesslich hat man das so erhaltene Thoroxyd nochmals mit Schwefelsäure in Lösung zu bringen und durch Fällung mit Natriumthiosulfat zu reinigen. Aus dieser Arbeitsweise zu schliessen, konnte das in Frage stehende Verfahren für eine rasche und doch zuverlässige Bestimmung von Thorium eigentlich kaum mehr in Betracht kommen. Um zu einer richtigen Beurtheilung dieser Trennungsmethode zu gelangen, schien es aber immerhin angezeigt, dieselbe an Hand von Mischungen von bekanntem Gehalte einmal zahlenmässig zu verfolgen.

[10]) Hintz und Weber, Zeitschr. f. anal. Chem. **36**, 676.

[11]) Hintz und Weber, Zeitschr. f. anal. Chem. 1897, 27.

Löslichkeit des Thoroxalates in Ammonoxalat.

25 ccm einer Thornitratlösung (= 0,0443 g ThO_2) wurden etwas verdünnt und mit Oxalsäure gefällt. Der abfiltrirte Niederschlag von Thoriumoxalat löste sich schon in 3 ccm siedender Ammonoxalatlösung klar auf. Die beliebig mit Wasser verdünnte Lösung ergab auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag.

Löslichkeit des Ceroxalates in Ammonoxalat.

25 ccm einer Ceriammoniumnitratlösung, enthaltend 0,2086 g CeO_2, wurden mit Oxalsäure gefällt und der abfiltrirte Niederschlag längere Zeit auf dem Wasserbade mit 20 ccm Ammonoxalatlösung digerirt, die Lösung hierauf auf ca. 100 ccm verdünnt und abfiltrirt. Aus dem Filtrat wurde das Cer mit destillirtem Wasserstoffperoxyd und Ammoniak niedergeschlagen.

Tabelle II.

Versuch	Rückstand	In Lösung
1	0,2070 g CeO_2	0,0019 g CeO_2
2	0,2073 - -	0,0015 - -
3	0,2072 - -	0,0014 - -

Digeriren der Oxalate von 0,2086 g CeO_2 und 0,0443 g ThO_2 mit 20 ccm Ammonoxalat.

Man fällte das Gemisch der Cer- und Thorlösung mit Oxalsäure, spülte die Oxalate nach dem Abfiltriren in eine Schale und digerirte mehrere Stunden mit 20 ccm Ammonoxalatlösung auf dem Wasserbade. Dann wurde auf ca. 100 ccm verdünnt, über Nacht stehen gelassen und durch Filtration getrennt. Bei einem 2. und 3. Versuch verfuhr man in ganz derselben Weise, spülte jedoch die rückständigen Oxalate wieder vom Filter, um das Digeriren noch ein 2. bez. 3. Mal vorzunehmen. Aus den Filtraten fällte man die Erden mit Ammoniak.

Tabelle III.

Versuch	Digerirt	Rückstand g	In Lösung g
1	einmal	0,2248	0,0275
2	zweimal	0,2159	0,0369
3	dreimal	0,2117	0,0409

Es gingen somit in Lösung:

beim 1. Digeriren 0,0275 g ThO_2
- 2. - 0,0089 - -
- 3. - 0,0042 - -

Trotz dreimaligen Digerirens waren
0,0443 — 0,0409 = 0,0034 g ThO_2
nicht gelöst worden.

Digeriren der Oxalate von 0,1099 g CeO_2 und 0,0546 g ThO_2 mit 50 ccm Ammonoxalat.

Tabelle IV.

Versuch	Digerirt	Rückstand g	In Lösung g
1	einmal	0,1376	0,0274 (mit 0,0008 CeO_2)
2	zweimal	0,1125	0,0519 (mit 0,0015 CeO_2)
3	dreimal	0,1088	0,0562 (mit 0,0036 CeO_2)

Es waren in Lösung gegangen:

beim 1. Digeriren 0,0274 g ThO_2 (mit 0,8 mg CeO_2)
- 2. - 0,0251 - - - 0,7 - -
- 3. - 0,0037 - - - 1,1 - -

Einmaliges Digeriren der Oxalate von 0,1099 g CeO_2 und 0,0546 g ThO_2 mit 100 ccm Ammonoxalat.

Die Oxalate wurden diesmal mit sehr wenig Wasser in ein Becherglas gespült, längere Zeit mit 100 ccm Ammonoxalatlösung gekocht und nach dem Stehen über Nacht durch Filtration getrennt.

Rückstand: 0,1367 g.

In Lösung: 0,0271 g ThO_2 (mit 1 mg CeO_2).

Mit 100 ccm Ammonoxalatlösung war somit keine grössere Menge Thoroxalat in Lösung gegangen, als beim einmaligen Digeriren mit 50 ccm.

Die eigenthümliche Wirkung des Cers auf die Löslichkeit des Thoroxalates in Ammonoxalat trat bei diesen Versuchen noch viel auffallender hervor, als bei der Fällung mit Ammonoxalat. Dieselbe Menge Thoroxalat (entsprechend 0,0546 g ThO_2), die sich in 3—4 ccm Ammonoxalatlösung mit Leichtigkeit auflöste, wurde bei Anwesenheit von Cer von 100 ccm kochender Ammonoxalatlösung nur zur Hälfte gelöst.

Aus einem Gemisch der Oxalate von Cer und Thorium (erhalten durch Fällen einer Lösung dieser Erden) lässt sich somit das Thoroxalat nur durch wiederholtes Digeriren mit einem ziemlich grossen Überschusse von Ammonoxalat in Lösung bringen, wobei dann aber erhebliche Mengen von Ceroxalat mitgelöst werden.

Durch die bisherige Untersuchung glaube ich eine genügende Erklärung für die vielfachen Widersprüche in den Angaben über

die Thoriumbestimmung mittels Ammonoxalat gegeben zu haben. Der Grund hierfür und für die Unbrauchbarkeit der beiden untersuchten Methoden liegt also nicht in einer nachträglichen hydrolytischen Spaltung des complexen Thoriumammoniumoxalates, sondern in der durch das Cer stark verminderten Löslichkeit des Thoroxalates in Ammonoxalat. Diese Wirkung des Cers beruht sehr wahrscheinlich darauf, dass aus einer Lösung von Cer- und Thorerde das Thorium durch Oxalsäure in Form eines gegenüber Ammonoxalat sehr beständigen Doppelsalzes (Cer - Thoriumoxalat) gefällt wird. Durch Hinzufügen von Ceroxalat zu reinem Thoriumoxalat wird, wie zahlreiche Versuche gezeigt haben, die Löslichkeit des letztern in Ammonoxalat in keiner Weise beeinträchtigt.

B. Die Trennung des Thoriums von Cer mit Natriumthiosulfat.

Diese Methode soll nach Drossbach[12]) gegenwärtig in der Analyse der seltenen Erden fast ausschliesslich angewandt werden und sich namentlich für thorreiche Producte eignen. Am eingehendsten befassten sich damit Hintz und Weber[13]), welchen wir ein für die Glühkörper- und Thornitratanalyse bestimmtes, jedoch sehr weitläufiges Verfahren verdanken. Es besteht im Wesentlichen darin, dass der erste durch Natriumthiosulfat erzeugte Niederschlag mit Salzsäure wieder in Lösung gebracht und ein zweites Mal mit Thiosulfat gefällt wird. Aus den vereinigten Filtraten werden die Erden mit Ammoniak abgeschieden, gelöst und wiederum der Thiosulfatfällung unterworfen. Die Vorversuche der beiden Verfasser erstreckten sich alle auf Gemische von Thorium und Cer im Verhältniss der Glühkörper (ca. 99 Theile Thoroxyd auf 1 Theil Ceroxyd). In diesem Abschnitte soll nun die Brauchbarkeit dieser Methode für die Thoriumbestimmung im Monazitsande, der bekanntlich entgegengesetzte Mengenverhältnisse aufweist, geprüft werden.

1. Fällbarkeit von Thorium durch Natriumthiosulfat.

20 ccm einer Thornitratlösung (= 0,0443 g ThO_2) wurden auf ca. 150 ccm verdünnt, mit 2 Tropfen Salzsäure versetzt und mit 1 g Natriumthiosulfat kochend gefällt. Der Niederschlag betrug:

1. Versuch	0,0425 g	Bei diesen beiden Versuchen löste man den Niederschlag in Salzsäure und fällte ein 2. Mal mit Ammoniak.
2. -	0,0431 g	
3. -	0,0428 g	Niederschlag direct verbrannt und geglüht.
4. -	0,0425 g	

Die Menge des Fällungsmittels wurde nicht varirt, denn nach Hintz und Weber bewirken 0,5 und 5 g Thiosulfat genau dieselbe Fällung. Dagegen schien es nicht überflüssig, zu erfahren, ob der mit Natriumthiosulfat erzeugte Niederschlag direct verglüht werden könne oder ob derselbe (weil vielleicht natriumhaltig) ein 2. Mal mit Ammoniak gefällt werden müsse. Letzteres ist, wie die Zahlen beweisen, nicht nothwendig.

Die Versuche bestätigen, dass die Fällung nicht quantitativ ist, indem ca. 3—4 Proc. Thorium noch gelöst bleiben.

2. Trennung durch einmalige Fällung mit Natriumthiosulfat.

Das Gemisch von Thorium- und Cersalz wurde auf ca. 150 ccm verdünnt, in der Siedehitze mit 1—2 g Natriumthiosulfat gefällt und nach längerm Stehen durch Filtration getrennt. In zwei Fällen bestimmte man den Cergehalt des Thoroxyds auf colorimetrischem Wege.

Tabelle V.

Versuch	Angewandt ThO_2 g	Angewandt CeO_2 g	Gefunden ThO_2 g	Gefunden CeO_2 g
1	0,0546	0,1099	0,0528 (mit 0,3 mg CeO_2)	0,1119
2	-	-	0,0521 (mit 0,2 mg CeO_2)	—
3	-	-	0,0499	0,1135
4	-	-	0,0517	—

Das geglühte Thoroxyd war in Folge Cergehalts etwas gelblich, doch erwies sich die Menge des Cers als sehr gering. Da mit dem Thorhydrat stets Schwefel abgeschieden wird und die überstehende Lösung auch nach längerm Stehen nie ganz klar wird, läuft das Filtrat sehr oft trübe durch. In Folge dessen ist auch das Auswaschen mit Schwierigkeiten verbunden. Die bisherigen Versuche zeigen, dass eine einmalige Fällung nur ganz rohe Werthe liefern würde.

3. Trennung durch wiederholte Fällung mit Natriumthiosulfat.

Das hierbei einzuschlagende Verfahren ergab sich aus dem Vorhergehenden von selbst. Trotzdem sich in den soeben mitgetheilten Versuchen das Thoroxyd als ziemlich rein erwiesen hatte, schien es doch rathsam, den ersten Niederschlag mit Salzsäure in Lösung

[12]) Drossbach, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 655.

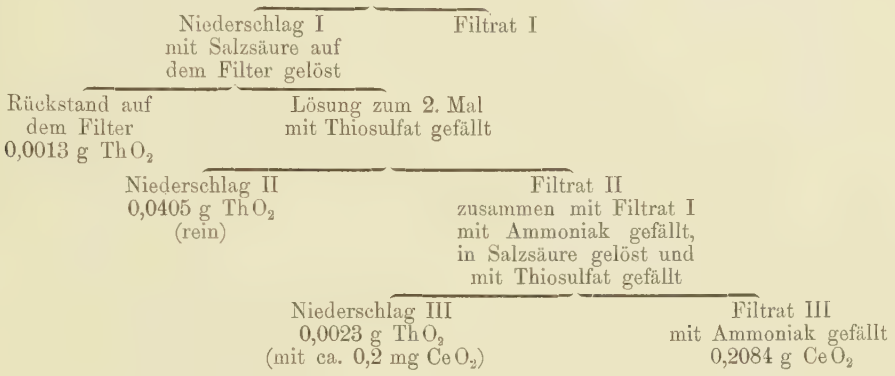
[13]) Hintz und Weber, Zeitschr. f. anal. Chem. **35**, 543 und **36**, 676.

zu bringen und einer zweiten Fällung mit Natriumthiosulfat zu unterwerfen. Aus den vereinigten Filtraten wurden die Erden sodann mit Ammoniak abgeschieden, nach gründlichem Auswaschen mit Salzsäure gelöst, zur Trockne eingedampft, mit einigen Tropfen Salzsäure und Wasser aufgenommen und nochmals mit Thiosulfat getrennt. Die folgenden 3 vollständig durchgeführten Trennungen beziehen sich alle auf eine Mischung von 0,0443 g ThO_2 und 0,2086 g CeO_2.

1. Versuch. Die neutrale Lösung wurde auf ca. 150 ccm gebracht, mit 2 Tropfen Salzsäure versetzt und mit 2 g Natriumthiosulfat bei Siedehitze gefällt.

durfte auch bestimmt erwartet werden, dass die so durchgeführte Trennung auch für ganz andere Mengenverhältnisse von Thorium und Cer ähnliche Resultate liefern würde, weshalb weitere Trennungen mit diesen beiden Erden unterblieben. Dagegen wurde diese Methode später zur Vergleichung von auf anderm Wege erhaltenen Resultaten noch öfters herangezogen.

Wiederholt kam es vor, dass die Lösung des Ammoniakniederschlages nach dem Eindampfen, Befeuchten mit Salzsäure und Wiederaufnehmen in Wasser beim Erhitzen basisches Salz absetzte. Es ist deshalb rathsam, die Lösung vor dem Natriumthio-



Niederschlag II	0,0405
Niederschlag III	0,0023
Auf dem Filter	0,0013
Gefunden	0,0441 g ThO_2 und 0,2084 g CeO_2
Angewandt	0,0443 - - - 0,2086 - -

2. Versuch. Wie Versuch 1 zeigt, lässt sich der Thiosulfatniederschlag auf dem Filter nicht vollständig lösen. Es ist daher vortheilhafter, das Filter auf einer Glasplatte auszubreiten, den Niederschlag mit heissem Wasser in eine Porzellanschale zu spülen und das Filter wiederholt mit heisser Salzsäure und Wasser abzuspritzen. Ein Rückstand liess sich alsdann auf dem Filter nicht mehr nachweisen. Ganz gleich wurde auch mit dem Ammoniakniederschlag verfahren.

Niederschlag II	0,0385
- III	0,0051
Gefunden	0,0436 g ThO_2 und 0,2077 g CeO_2
Angewandt	0,0443 - - - 0,2086 - -

3. Versuch.

Niederschlag II	0,0393
- III	0,0041
Gefunden	0,0434 g ThO_2 und 0,2079 g CeO_2
Angewandt	0,0443 - - - 0,2086 - -

Wohl in Folge des schlechten Filtrirens stimmen die Niederschläge II und III unter sich nicht besonders gut überein. Da jedoch die Filtrate wieder zur Fällung gelangen, so gleicht sich das wieder aus. Das Endergebniss ist ein durchaus befriedigendes und es

sulfatzusatz stets zum Kochen zu erhitzen und sich zu überzeugen, dass hierbei keine Trübung eintritt. Als andere Nachtheile der Methode müssen hervorgehoben werden das schlechte Filtriren und die Unmöglichkeit, in Folge der reichlichen Schwefelabscheidung einen geringen Thorerdeniederschlag ohne Weiteres zu erkennen. Der Hauptübelstand ist jedoch die Weitläufigkeit des Verfahrens, das für eine einzige Thoriumbestimmung mindestens drei Thiosulfatfällungen und eine Ammoniakfällung nothwendig macht. Weitere Untersuchungen über die quantitative Bestimmung des Thoriums waren deshalb wohl gerechtfertigt.

C. Die Abscheidung des Thoriums mit Wasserstoffperoxyd.

Diese zuerst von Lecoq de Boisbaudran und Cleve angegebene Reaction verwertheten Wyrouboff und Verneuil für die Reindarstellung von Thoriumsalzen. Letztern verdanken wir auch die wenigen Mittheilungen über die Anwendung derselben in der Ana-

lyse[14]). Nach denselben stiessen die Verfasser hierbei auf unvorhergesehene Schwierigkeiten, hauptsächlich darin bestehend, dass das Thorperoxyd beim Glühen zerstäube und sich auch in Säure wegen Verspritzens trotz aller Vorsicht nicht ohne Verlust lösen lasse. Diesen, von uns als unzutreffend befundenen Angaben ist es jedenfalls zuzuschreiben, wenn von dieser Methode bis jetzt in der Analyse thoriumhaltiger Mineralien kein Gebrauch gemacht wurde.

Die Analyse des Monazitsandes hat es immer mit geringen Thorniederschlägen zu thun und diese lösen sich nach allen unsern Beobachtungen, mit Wasser in eine Schale gespült, in Salzsäure und in Salpetersäure in der Kälte langsam, in der Wärme rascher, aber ohne namhafte Gasentwicklung auf.

Mit verdünnter Säure beobachtet man überhaupt keine solche, vermutlich weil die geringe Menge Sauerstoff in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Wyrouboff und Verneuil schildern den Thorperoxydniederschlag als eine äusserst voluminöse Gallerte und erachten es für nöthig, denselben in mit Jodammonium versetzter Salzsäure zu lösen und mit Ammoniak die Thorerde wieder auszufällen. Bei unsern Versuchen mit Wasserstoffperoxyd wurde gleich von Anfang an ein Ammonsalz (Ammonium-Chlorid oder -Nitrat) zugesetzt (was von Wyrouboff und Verneuil offenbar unterlassen wurde), wodurch ganz wesentliche Vortheile erreicht wurden: die Fällung erfolgte viel rascher und unter Bildung eines lockeren, flockigen Niederschlages, der sich bei einigem Rühren alsbald zu Boden setzte und ohne Mühe filtrirt und ausgewaschen werden konnte. Wie später gezeigt wird, lässt sich dieser Niederschlag bequem direct glühen und wägen.

Notiz über das Wasserstoffperoxyd.

Zu den folgenden Versuchen diente von fixen Bestandtheilen freies, also destillirtes Wasserstoffperoxyd. Da das mir zur Verfügung stehende käufliche Product sehr verdünnt war, so wurde dasselbe bei der Reinigung zugleich concentrirt. Es geschah dies dadurch, dass man das käufliche Product (ca. 1-proc.) in einem geräumigen Fractionirkolben im Vacuum in bekannter Weise bis auf $^1/_4$ seines Volumens einengte, dann die Vorlage (sie enthielt ein ganz verdünntes Wasserstoffperoxyd von 0,08 bis 0,1 Proc.) wechselte und den Rest für sich auffing. So wurde ein immer noch ziemlich verdünntes Product von 2,3 bis 2,5 Proc. erhalten, das sich aber bei unsern quantitativen Arbeiten als sehr geeignet erwies.

1. Fällbarkeit des Thoriums mit Wasserstoffperoxyd.

20 ccm einer neutralen Thornitratlösung (= 0,0443 g ThO_2) versetzte man mit Salmiaklösung, verdünnte auf ca. 100 ccm und fällte in der Wärme (bei ca. 60°) mit 10 ccm Wasserstoffperoxyd. Nach dem Abfiltriren breitete man das Filter sammt dem Niederschlag auf einer Glasplatte aus, spülte letztern mit heissem Wasser in eine Porzellanschale und spritzte das Filter wiederholt mit heisser Salzsäure (1 : 2) und Wasser ab. Nachdem sich der Niederschlag gelöst, wurde mit Ammoniak gefällt und im Platintiegel verbrannt und geglüht.

Angewandt: 0,0443 g ThO_2.

Gefunden:	1. Versuch	0,0441	aus 100 ccm gefällt
	2. „	0,0443	
	3. „	0,0440	„ 150 „ „
	4. „	0,0443	„ 200 „ „

Es wurde nun versucht, das Thorperoxyd direct zu glühen. Eine Probe des noch feuchten Niederschlages, auf dem Platinspatel geglüht, zerstäubte allerdings zu einem feinen Pulver. Man wickelte deshalb den etwas getrockneten Niederschlag in das Filter und verbrannte ihn bald in der Platinspirale, bald im Platintiegel. Auf diese Weise erhielt man mit den obigen vollständig identische Resultate. Es ist klar, dass bei den weiteren Versuchen dieser einfachere Weg beibehalten wurde.

Zu den folgenden Trennungen diente noch eine bereits früher erwähnte Ceriammoniumnitratlösung von bekanntem Gehalte. Die Anfangs gemachten Versuche fielen in Folge störender Nebenwirkungen des Wasserstoffperoxyds auf die Cerilösung nicht besonders günstig aus, bessere Resultate wurden erst erhalten, nachdem man die Cerilösung jeweilen zuerst für sich durch Erhitzen mit Wasserstoffperoxyd reducirte.

2. Trennung des Thoriums von Cer durch einmalige Fällung mit Wasserstoffperoxyd.

25 ccm der Cerilösung (= 0,2086 g CeO_2) erwärmte man mit einigen ccm Wasserstoffperoxyd, bis die Flüssigkeit farblos geworden, setzte hierauf eine abgemessene Menge Thornitratlösung (= 0,0443 g ThO_2) hinzu, verdünnte mit Salmiak und Wasser auf ca. 100 ccm und fällte in der Wärme mit 10 bis 15 ccm Wasserstoffperoxyd. Aus dem Filtrat fällte man Cer durch Oxalsäure.

[14]) Wyrouboff und Verneuil, Compt. rend. **126**, 340.

Tabelle VI.

Versuch	Angewandt ThO_2 g	Angewandt CeO_2 g	Gefunden ThO_2 g	Gefunden CeO_2 g
1	0,0443	0,2086	0,0448 mit ca. 1 mg CeO_2	0,2078
2	„	„	0,0452 mit ca. 1 mg CeO_2	0,2080
3	„	„	0,0450	0,2075
4	„	„	0,0450	0,2077

Die folgenden Versuche beziehen sich auf eine Mischung von Thornitrat- und Cerosulfatlösung und führten zu etwas abweichenden Ergebnissen, obschon ganz gleich verfahren wurde.

Tabelle VII.

Versuch	Angewandt ThO_2 g	Angewandt CeO_2 g	Gefunden ThO_2 g	Gefunden CeO_2 g
1	0,0546	0,1099	0,0561	0,1077
2	0,0546	0,1099	0,0568	0,1080
3	0,0546	0,2198	0,0560	0,2170

3. Trennung durch zweimalige Fällung.

Hierzu wurde die in den letzten 3 Versuchen benutzte Mischung (aus Thornitrat und Cerosulfat) gebraucht. Die erste Fällung von Thoriumperoxyd brachte man durch Salpetersäure wieder in Lösung, dampfte vollständig zur Trockne, nahm mit Wasser auf und wiederholte die Fällung mit Wasserstoffperoxyd. In jedem der beiden Filtrate wurde das Cer durch Oxalsäure ausgefällt.

Tabelle VIII.

Versuch	Angewandt ThO_2 g	Angewandt CeO_2 g	Gefunden ThO_2 g	Gefunden CeO_2 g
1	0,0546	0,1099	0,0544	0,1075 im 1. Filtrat
				0,0019 „ 2. „
				0,1094
2	0,0546	0,1099	0,0548	0,1080 „ 1. „
				0,0018 „ 2. „
				0,1098
	0,1092	0,1099	0,1090	0,0027 „ 2. „
4	0,1092	0,1099	0,1088	0,1075 „ 1. „
				0,0026 „ 2. „
				0,1101

Durch zweimalige Fällung aus neutraler Lösung wurden zwar durchweg ganz befriedigende Resultate erhalten, dagegen gelangten bei allen mit der Cerosulfatlösung angestellten Versuchen (Tabellen VII und VIII) etwas grössere Cermengen in die erste Fällung. Der Grund war offenbar der, dass geringe Mengen von Cerosulfat durch Wasserstoffperoxyd zu schwerlöslichem Cerisulfat oxydirt wurden. Man wird deshalb für die Trennung mit Wasserstoffperoxyd die Anwesenheit von Sulfaten vermeiden und darnach trachten, nur salpetersaure Salze in Lösung zu haben. Über die Fällbarkeit des Thoriums aus einer Lösung mit freier Salpetersäure geben die folgenden Versuche Aufschluss.

4. Fällbarkeit des Thoriums mit Wasserstoffperoxyd aus salpetersaurer Lösung.

Die Fällung wurde bei allen 4 Versuchen bei 60—80° und mit 50 ccm Flüssigkeit vorgenommen.

Tabelle IX.

Versuch	ThO_2 angewandt	ThO_2 gefunden	ccm freie Salpetersäure 1:10
1	0,0546	0,0546	1
2	-	0,0545	1
3	-	0,0534	2
4	-	0,0534	2

Die Fällung des Thoriums durch Wasserstoffperoxyd ist somit nur aus neutraler oder ganz schwach saurer Lösung (auf 50 ccm Flüssigkeit 1 ccm Salpetersäure *1 : 10*) quantitativ.

5. Die Abscheidung von Thorium neben Cer und Lanthan.

Diese Trennungen beziehen sich auf eine Mischung der Nitrate von Thorium, Cer und Lanthan, wobei nur der Gehalt an Thorerde genau bekannt war und deshalb auch nur dieser bestimmt wurde. Zum Vergleich diente aber noch die Thiosulfatmethode.

a) Nach der Wasserstoffperoxydmethode.

Die neutrale Mischung der Nitrate versetzte man mit conc. Ammonnitratlösung, verdünnte auf ca. 100 ccm und fällte nach dem Erwärmen auf 60—80° mit 20 ccm Wasserstoffperoxyd.

Tabelle X.

Versuch	angewandt ThO_2 g	angewandt CeO_2 g	angewandt La_2O_3 g	gefunden ThO_2 einmalige Fällung	gefunden ThO_2 zweimalige Fällung	Verhältniss von $ThO_2 : CeO_2$
1	0,1470	0,13	0,2	0,1467[1]		1:1
2	0,1470	0,13	0,2	0,1469[2]		
3	0,0735	0,13	—	0,0745		
4	0,0735	0,13	0,2		0,0733[3]	1:2
5	0,0735	0,13	0,2		0,0736[3]	
6	0,0735	0,3	0,2	0,0747		1:4

[1]) Mit Spuren von Ceroxyd.
[2]) Mit weniger als 0,5 mg Ceroxyd.
[3]) Von rein weisser Farbe.

b) Nach der Thiosulfatmethode.

In 2 Versuchen wurde der erste Niederschlag zur Wägung gebracht, während die übrigen Bestimmungen durch wiederholte Fällung nach der früher beschriebenen Methode ausgeführt wurden.

Tabelle XI.

Versuch	I. Fällung	II. Fällung	III. Fällung	Gefunden
1	0,0695			0,0695
2	0,0695			0,0695
3		0,0565	0,0159	0,0724
4		0,0686	0,0039	0,0725
5		0,0681	0,0046	0,0727

Obgleich schon die bisherigen Versuche die Überlegenheit der Wasserstoffperoxydmethode genügend dargethan hätten, so wurde es doch noch für nützlich erachtet, die Methode an einem Gemisch sämmtlicher bei der Monazitsandanalyse überhaupt nebeneinander auftretenden seltenen Erden zu prüfen.

6. Bestimmung von Thorium neben sämmtlichen Erden der Cergruppe.

Zu diesen Versuchen diente eine aus Monazitsand hergestellte Lösung. Ca. 20 g fein gepulverter Monazitsand wurden mit Schwefelsäure abgeraucht, in Wasser eingetragen und die Lösung behufs Abscheidung von Zinn- und Titansäure nach der Sättigung mit Schwefelwasserstoff längere Zeit gekocht. Im Filtrat hiervon fällte man die seltenen Erden als Oxalate, verwandelte diese durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure in Nitrate, nahm nach dem vollständigen Eindampfen zur Trockne mit Wasser auf und verdünnte auf ca. 300 ccm. Von dieser Lösung verwendete man je 20 ccm zur Thoriumbestimmung nach der Wasserstoffperoxyd-, der Thiosulfat- und der Glaser'schen Methode.

a) Nach der Wasserstoffperoxydmethode.

20 ccm der beinahe neutralen Lösung brachte man mit Ammonnitratlösung und Wasser auf ca. 100 ccm und fällte nach dem Erwärmen auf 60—80° mit 20 ccm dest. Wasserstoffperoxyd (2,3-proc.).

Der durch Spuren von Cerperoxyd hellgelb gefärbte Niederschlag wurde sofort nach dem Absetzen filtrirt, mit heissem ammonnitrathaltigem Wasser ausgewaschen und halbgetrocknet direct im Platintiegel verbrannt.

Gefunden: *Tabelle XII.*

Versuch	Einmal gefällt	Zweimal gefällt
1	0,0336 g ThO_2 (mit 0,2—0,3 mg CeO_2)	—
2	0,0335 g ThO_2	—
3	—	0,0333 g ThO_2 (rein)

Beim 3. Versuch löste man den Niederschlag von Thorperoxyd in Salpetersäure und nahm nach dem Eindampfen und Aufnehmen in Wasser eine 2. Fällung mit Wasserstoffperoxyd vor.

Aus den Filtraten fällte man die Erden mit Ammoniak, löste den Niederschlag in Salpetersäure und versetzte die nach dem Eindampfen erhaltene möglichst neutrale Lösung mit Wasserstoffperoxyd: es trat keine Fällung mehr ein; das Thorium war somit quantitativ in die erste Fällung übergegangen. Ferner zeigen die Versuche, dass die Reinheit der einmal gefällten Thorerde eine sehr gute ist, was durch später vorgenommene Thoriumbestimmungen noch öfter bestätigt wurde.

b) Nach der Thiosulfatmethode.

20 ccm der Lösung verdünnte man auf ca. 150 ccm, versetzte mit 1 Tropfen Salzsäure und fällte kochend mit 1 g Natriumthiosulfat. Die Bestimmungen erfolgten wieder theils durch einmalige Fällung, theils nach dem früher beschriebenen Verfahren.

Tabelle XIII.

Versuch	I. Fällung	II. Fällung	III. Fällung	Gefunden
1	0,0311	—	—	—
2	0,0291 (schlecht zu filtriren)	—	—	—
3	—	0,0291	0,0036	0,0327
4	—	0,0299	0,0030	0,0329

Diese Methode lieferte also bei einmaliger Fällung wieder ganz ungenügende und auch bei wiederholter Fällung immer noch etwas zu niedrige Resultate, was mit den früheren Ergebnissen übereinstimmt.

c) Nach der Glaser'schen Methode.

20 ccm der neutralen Lösung verdünnte man auf ca. 100 ccm, erhitzte zum Sieden und fällte mit einer heissen Mischung von 50 ccm Ammonoxalatlösung und 5 ccm Ammonacetat 1 : 10, liess über Nacht stehen und filtrirte ab. Im Filtrat wurde das Thorium nach Glaser's Vorschrift durch Ammoniak abgeschieden.

Gefunden:

im 1. Versuch 0,0235 g ThO_2
- 2. - 0,0228 - -

Damit ist die Richtigkeit der Behauptung von Drossbach[6]), die von Glaser veröffentlichten Thoriumbestimmungen seien um 3—5 Proc. zu niedrig, zahlenmässig erwiesen.

Die bisherige Untersuchung hat gezeigt, dass wir im Wasserstoffperoxyd ein für die Thoriumbestimmung im Monazitsande sehr geeignetes und bequemes Reagens besitzen. Die Wasserstoffperoxydmethode liefert in der von uns angegebenen Form schon bei einmaliger Fällung ein mindestens ebenso zuverlässiges Resultat, als wie es mittels Natriumthiosulfat erst durch ein mühsames Verfahren mit wenigstens 4 Fällungen erhalten wird. Ein Gehalt des Thorperoxydes an Cer giebt sich immer durch eine mehr oder weniger starke gelbe Färbung zu erkennen und kann mit Leichtigkeit colorimetrisch bestimmt werden.

D. Die Thoriumbestimmung im Monazitsande.

An dieser Stelle waren vorerst einige von Glaser[1]) gemachte Angaben näher zu untersuchen. Sie bezogen sich auf

1. Die Fällung der seltenen Erden mit Ammonoxalat in Gegenwart von Phosphorsäure.

Im Monazit sind die seltenen Erden immer als Phosphate vorhanden. Durch Aufschliessen des Monazitsandes mit Schwefelsäure erhält man somit eine Lösung, die eine den seltenen Erden äquivalente Menge freie Phosphorsäure enthält.

Glaser fällt die aus 1 g Monazitsand durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Schmelzen mit Pyrosulfat erhaltene Lösung nach dem Abstumpfen des grössten Theils der Säure mit 50 ccm Ammonoxalatlösung, wodurch die Monaziterden gefällt, Zirkon und Beryllium aber mit den übrigen Basen und der Phosphorsäure in Lösung bleiben. Bezugnehmend hierauf theilt er in einer späteren Arbeit[15]) mit, dass bei diesem Verfahren möglicherweise Theile von Thorium ebenfalls der Fällung entzogen worden seien und ein grösserer Überschuss von Ammonoxalat als zur Lösung des Zirkons nöthig sei, vermieden werden müsse. Als Glaser dann bei einer neuen Analyse diese Annahme nicht bestätigt fand, glaubte er die vollständige Fällung der Thorerde der katalytischen Wirkung einer Erde der Cergruppe zuschreiben zu müssen, bemerkte aber ausdrücklich, dass diese Erde nicht Cer selbst sein könne. Im Abschnitt A ist gezeigt worden, dass der Cererde eine solche Wirkung allerdings zukommt, für die vorliegende Frage kommt dieselbe jedoch nicht in Betracht. Glaser übersah, dass die Phosphate der Monaziterden nur durch einen ziemlichen Überschuss freier Mineralsäure in Lösung gehalten werden. Diese freie Säure ist es, die die Lösung des Thoroxalats selbst in einem grossen Überschuss von Ammonoxalat verhindert, denn bekanntlich wird in Ammonoxalat gelöstes Thoroxalat durch Mineralsäure, Oxalsäure und auch Phosphorsäure so gut wie vollständig gefällt. Die Menge der freien Säure, die nöthig ist, um die seltenen Erden bei Gegenwart einer äquivalenten Menge Phosphorsäure in Lösung zu halten, wurde übrigens in einem speciellen Falle bei Versuchen über die fractionirte Fällung der Erden aus einer Monazitlauge genau bestimmt. Neutrale Lösungen von 0,0546 g Thor und 0,0956 g CeO_2 wurden mit einem titrirten Überschusse von Salpetersäure und einer ebenfalls titrirten Menge Natriumphosphat (ungefähr der Menge von Thor und Cer äquivalent) versetzt und sodann mit verdünntem Ammoniak von bekanntem Titer abgestumpft.

Tabelle XIV.

Gehalt an ccm freier $^1/_5$ N.-HNO_3	Lösung von Thoriumphosphat	Lösung von Cerphosphat
400	keine Fällung	keine Fällung
246	unvollstdge. -	- -
164	- -	- -
100,5	vollstdige. -	- -
60,5	- -	- -
42,0	- -	- -
35,3	- -	unvollstdge. -

Um die 0,0546 g Thorerde als Phosphat in Lösung zu halten, waren somit über 200 ccm $^1/_5$ N.-Salpetersäure nothwendig, während für das Cerphosphat schon 40 ccm genügten.

Es wurde ferner mit einer Mischung von 0,0735 g ThO_2, 0,1099 g CeO_2 und 0,2 g La_2O_3 noch folgender quantitativer Versuch angestellt: Die bezeichneten Mengen, alle als Nitrate anwesend, versetzte man mit genügend Schwefelsäure und einer ungefähr den Erden äquivalenten Menge Phosphorsalz und stumpfte die freie Säure vorsichtig ab, bis eine schwache Trübung entstand, die durch wenige Tropfen Schwefelsäure wieder gelöst wurde. Hierauf fällte man nach und nach mit Ammonoxalat: die Fällung war erst nach einem Zusatz von 75 ccm kaltgesättigter Lösung vollständig. Man liess über Nacht stehen, filtrirte ab, ohne die Oxalate auszuwaschen (um ein vollständig klares Filtrat zu

[15]) Glaser, Z. f. analyt. Ch. 1897, 213.

erhalten), und fällte das Filtrat mit destillirtem Wasserstoffperoxyd und Ammoniak. Nach colorimetrischer Schätzung enthielt der Niederschlag zwischen 2 und 3 mg CeO_2. Nach dem Abfiltriren und Glühen ergab sich ein Gewicht von 0,0091 g Oxyde. Diese wurden mit Pyrosulfat aufgeschlossen, in neutrale Nitrate übergeführt und die Lösung derselben mit Wasserstoffperoxyd auf Thorerde untersucht: es entstand keine Fällung. Im Filtrat von der bei Gegenwart von Phosphorsäure vorgenommenen Ammonoxalatfällung waren somit nach 12-stündigem Stehen zugegen

ThO_2	keines,
CeO_2	ca. 0,0025 g,
La_2O_3	ca. 0,0065 g.

Die Oxalatfällung scheint also gerade für das am schwächsten basische Thorium am günstigsten zu verlaufen.

2. *Die Ueberführung der Oxalate in Nitrate.*

Nachdem die Ausführungen über die Oxalatfällung gezeigt haben, dass sich hierbei kaum Verluste für die Thorerde ergeben können, musste nun noch ein Verfahren gefunden werden, um die Oxalate der seltenen Erden rasch und ohne Verluste in die Nitrate überführen zu können. Dies lässt sich, wie bereits Meyer und Marckwald[16]) gezeigt, durch Behandeln derselben mit starker Salpetersäure erreichen. Sie trugen die Oxalate nach und nach in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 ein und kochten unter Zusatz von wenig rauchender Salpetersäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Bei unseren Versuchen zeigte es sich, dass die Zerstörung der Oxalate (besonders des Thoroxalates) mit einer Säure von 1,4 spec. Gew. nur schwer vor sich geht, während bei Anwendung von rauchender Säure schon auf dem Wasserbade ohne allzu heftige Gasentwicklung die Umwandlung vollständig gelang. Man gelangte deshalb zu folgendem Verfahren:

Man spült die Oxalate mit möglichst wenig Wasser in eine Porzellanschale, spritzt das Filter wiederholt mit heisser conc. Salpetersäure und Wasser ab und dampft bis beinahe zur Trockne ein. Nun fügt man erst einige ccm conc. reine und sodann ca. 20 ccm rauchende Salpetersäure hinzu, bedeckt mit einem Uhrglas und stellt die Schale auf das Wasserbad. Nach kurzer Zeit kommt die Reaction in Gang. Nachdem die Gasentwicklung vollständig beendet, spült man Uhrglas und Wandungen der Schale sorgfältig ab und dampft zur Trockne ein. Um alle freie Salpetersäure zu vertreiben, wird mit etwas Wasser nochmals eingedampft und hierauf von den Unreinigkeiten in das für die Wasserstoffperoxydfällung bestimmte Becherglas filtrirt. Die beiden Verfahren combiniren sich, wie man sieht, sehr gut mit einander. Da bei Einführung der Umwandlung der Oxalate mittels Salpetersäure und der Wasserstoffperoxydmethode in die Monazitanalyse alle Zwischenoperationen (wie Einäschern und Glühen der Oxalate, Abrauchen derselben mit Schwefelsäure) vermieden werden, so wird dadurch die Thoriumbestimmung ganz bedeutend vereinfacht.

Der für die Thoriumbestimmung im Monazitsande einzuschlagende Weg ergiebt sich nach dem Gesagten nun von selbst.

Durch die von Glaser angegebenen Operationen (1. Abrauchen mit conc. Schwefelsäure, 2. Abdampfen mit Flusssäure, 3. Schmelzen mit Pyrosulfat) wurde 1 g feingepulverter und gebeutelter Monazitsand bis auf einen Rückstand von 0,0815 g (= 8,15 Proc.) in Lösung gebracht. Nach der Abscheidung von geringen Mengen Zinn- und Titansäure durch Schwefelwasserstoff und längeres Kochen filtrirte man ab und fällte siedend heiss mit so viel Ammonoxalat, dass bei weiterem Zusatz keine Fällung mehr erfolgte, liess über Nacht stehen, filtrirte ab und führte die ausgewaschenen Oxalate in der oben geschilderten Weise in Nitrate über. Die einmalige Fällung der so erhaltenen, höchstens 1 ccm freie Salpetersäure (1 : 10)-haltigen Lösung mit Wasserstoffperoxyd ergab bei 2 Analysen

1. 0,0459 g ThO_2 = 4,59 Proc.
2. 0,0463 - - = 4,63 -

In beiden Fällen betrug die Verunreinigung an CeO_2 zwischen 0,2 und 0,3 mg.

Die von Glaser angegebene Aufschliessungsmethode lässt sich bei einer Thoriumbestimmung ganz gut auf folgende 2 Operationen beschränken:

1. Eindampfen mit conc. Schwefelsäure,
2. Aufschliessen des abfiltrirten Rückstandes mit Kaliumpyrosulfat.

Auf diese Weise wurde ein Rückstand von 0,1107 g = 11,07 Proc. erhalten, der weder Phosphorsäure, noch seltene Erden enthielt, sondern hauptsächlich aus Kiesel- und Tantalsäure bestand. Durch Schmelzen mit Pyrosulfat und Natriumfluorid genügt sogar eine einzige Operation, wie die folgenden Zahlen beweisen:

0,5 g Monazitsand wurden mit 0,5 g Fluornatrium und 10 g Kaliumpyrosulfat geschmolzen und lieferten nach dem Auslaugen

[16]) Meyer und Marckwald, Ch. C. 1900, 1229.

mit Wasser und Salzsäure einen Rückstand von

1.	Versuch	7,36 Proc.
2.	-	6,84 -
3.	-	7,18 -

Dieses Verfahren wurde von J. Brakes[17]) für die Aufschliessung von Eisenerzen vorgeschlagen und gestattet folgendes

3. Abgekürztes Verfahren für die Thoriumbestimmung im Monazitsande.

0,5 g gebeutelter Monazitsand werden mit 0,5 g Fluornatrium im Platintiegel innig gemischt und mit 10 g Kaliumpyrosulfat bei aufgelegtem Deckel allmählich bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt. Es geschieht dies am besten so, dass man den Platintiegel mittels Asbestring in einem geräumigen Porzellantiegel befestigt. Nach beendeter Gasentwicklung erhitzt man noch ca. 15 Minuten über freier Flamme zum schwachen Glühen, worauf die Schmelze mit Wasser und etwas Salzsäure auf dem Wasserbade ausgelaugt wird. Nach dem Absetzen filtrirt man ab, kocht den Rückstand nochmals mit etwas conc. Salzsäure, verdünnt und filtrirt wieder. Im Filtrat (ca. 300 ccm) stumpft man die freie Säure durch Ammoniak grösstentheils ab (man gehe hierbei aber lieber nicht zu weit und hüte sich, eine bleibende Fällung hervorzurufen, da eine solche nur schwer wieder in Lösung zu bringen ist) und trägt in die zum Sieden erhitzte Lösung 3—5 g festes Ammonoxalat ein, wobei tüchtig mit einem Glasstab gerührt wird. Die Oxalate setzen sich sofort als grobkörniger Niederschlag ab. Man prüft stets, ob ein weiterer Zusatz von Ammonoxalatlösung keine Fällung mehr erzeugt. Nach dem Stehen über Nacht filtrirt man ab und führt die Thoriumbestimmung in der von uns angegebenen Weise zu Ende. Dieses Verfahren führte bei dem uns zur Verfügung stehenden Monazitsande zu folgenden Resultaten

1. Bestimmung:	0,0236 g	ThO_2	= 4,72 Proc.
2. -	0,0229 -	-	= 4,58 -
3. -	0,0225 -	-	= 4,50 -

Die 3 Bestimmungen ergaben somit einen mittleren Gehalt von 4,60 Proc. Thoroxyd, welcher Betrag mit den im vorigen Abschnitt mitgetheilten Werthen von 4,59 und 4,63 Proc. (erhalten durch die unverkürzte Methode) sehr gut übereinstimmt.

[17]) Brakes, Ch. C. 1901, 706.

E. Zur Thoriumbestimmung im Thorit.

Mit der Wasserstoffperoxydmethode wurden in einem ziemlich unreinen Thorit noch zwei Thoriumbestimmungen vorgenommen. Die Aufschliessung und Abscheidung der Kieselsäure geschah in der von Hintz und Weber[1]) angegebenen Weise durch Eindampfen von 1 g Substanz mit ca. 20 ccm conc. Salzsäure. Nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff und Abfiltriren fällte man mit 1 g Oxalsäure, verwandelte die Oxalate durch längeres Erhitzen mit rauchender Salpetersäure in Nitrate und fällte das Thorium aus möglichst neutraler Lösung mit Wasserstoffperoxyd.

1. Bestimmung.

Die erste Fällung ergab 0,1635 g reines ThO_2. Das Filtrat hiervon fällte man mit Ammoniak, löste in Salpetersäure, dampfte vollständig zur Trockne und nahm mit der so erhaltenen beinahe neutralen Lösung eine zweite Fällung mit Wasserstoffperoxyd vor: Gefällt 0,0053 g ThO_2 mit ca. 0,0003 g CeO_2. Das Filtrat enthielt 0,0097 g Oxyde, hauptsächlich CeO_2.

2. Bestimmung.

Bei der ersten Fällung mit Wasserstoffperoxyd wurden erhalten: 0,1675 g ThO_2 mit nicht wägbaren Spuren von CeO_2. Aus dem Filtrat fällte man die Erden wiederum mit Ammoniak, führte sie in eine neutrale salpetersaure Lösung über und versetzte neuerdings mit Wasserstoffperoxyd: es entstand keine Fällung.

Da im Thorit die Menge der Cererde gegenüber der Thorerde ganz zurücktritt, so durfte von vornherein erwartet werden, dass schon bei einmaliger Fällung ziemlich reines Thoroxyd erhalten werden könne. Die Versuche an unserem Thorit haben diese Annahme vollständig bestätigt. Die von Hintz und Weber[1]) ausgearbeitete Thoriumbestimmung im Thorit, deren Mängel bereits im Abschnitt A hervorgehoben worden sind und die ein ziemlich weitläufiges Reinigungsverfahren darstellt, erfährt somit durch die Wasserstoffperoxydmethode ebenfalls eine bedeutende Vereinfachung.

[1]) Hintz und Weber, Zeitschr. f. analyt. Chem. **36**, 27.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.